

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-109825

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和57年(1982)7月8日

C 08 G 63/12

7919-4 J

63/52

7919-4 J

// C 08 F 299/04

8118-4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 新規ポリエステル樹脂の製造方法

和歌山県海草郡下津町市坪161

⑯ 発明者 園部淳司

和歌山市園部492

⑰ 特 願 昭55-187193

⑱ 出 願 昭55(1980)12月26日

⑲ 出 願 人 花王石鹼株式会社

⑳ 発 明 者 安田晋一郎

東京都中央区日本橋茅場町1丁

和歌山市弘西674-16

目1番地

㉑ 発 明 者 森本英嗣

㉒ 代 理 人 弁理士 古谷馨

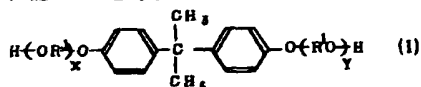
明 細 書

1 発明の名称

新規ポリエステル樹脂の製造方法

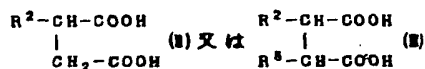
2 特許請求の範囲

1 (i) 下記的一般式



(式中R<sup>1</sup>は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、x, yは正の整数であり、その和の平均値は2乃至16である。)で示されるジオール成分と、

(ii) 2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる酸成分とを縮合重合せしめてポリエステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分(ii)が、下記一般式



(式中R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は炭素数4乃至20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。)で示される2価カルボン酸もしくはその無水物

を1乃至50モル%、トリメリット酸もしくはその無水物を10乃至50モル%含有することを特徴とする新規ポリエステル樹脂の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は強靱で耐摩耗性に優れ、かつ柔軟性のある新規ポリエステル樹脂の製造方法に関するものである。

従来ポリエステル樹脂を製造する方法として、ジカルボン酸とエーテル化ジフェノールを骨格にもつジオールとを反応させて線状ポリエステルを製造する方法、この二成分の他に第三成分としてエーテル化ポリヒドロキシル化合物を使用し非線状ポリエステルを製造する方法、第三成分として5塩基酸以上の多価カルボン酸を使用し非線状ポリエステルを製造する方法が知られている。

これらの方法で製造されたポリエステル樹脂はある程度良好な性能を有する。しかし、線状ポリエステル樹脂の場合は不飽和モノマーに対

して良好な溶解性を示すが強靱性、耐摩耗性に欠ける為、硬化ポリエステルとしての性能はまだ不十分である。又、電子写真に使用するトナー用のバインダーとして使用する事はできるが、定着方式にヒートローラーを使用する高速コピーにはオフセット現象が発生し使用できない。

一方、非線状ポリエステルでは、第三成分としてエーテル化ポリヒドロキシ化合物を使用したポリエステル樹脂の場合、ある程度不飽和モノマーに対する溶解性は保持したまま強靱性、耐摩耗性が改良されるが、ガラス転移点が高くなり、特に粉体で使用する場合固化する危険性が高く、硝子繊維マントのバインダー、電子写真のトナー用バインダーには使用し難いという欠点がある。

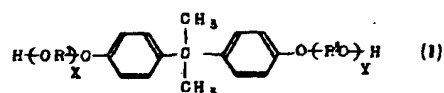
又、5塩基酸以上の多価カルボン酸を第三成分として使用する場合は、使用量が少ないと効果が薄く、使用量を増やすと効果はあるが、逆に硬くもろくなり、かつ高い軟化点をもつ樹脂となるばかりでなく、不飽和モノマーに不溶とな

り硬化ポリエステルに使用できない。又、製造上も製造中反応槽で固化する恐れがあり危険である。

かかる状況であるので、強靱で耐摩耗性に優れ、柔軟性があり、かつ、比較的高いガラス転移点と適当な軟化点を持つのみでなく、不飽和モノマーに溶解するポリエステル樹脂の出現が望まれていた。

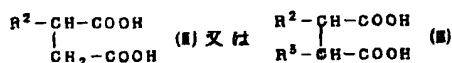
本発明者らはこの点について鋭意研究の結果本発明に到達した。

即ち、本発明は(1)下記一般式



(式中が<sup>1</sup>は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、X, Yは正の整数であり、その和の平均値は2乃至16である。)で示されるジオール成分と、(2)2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれた酸成分とを縮合重合せしめてポリエ

ステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分(2)が、下記一般式



(式中R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は炭素数4乃至20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。)で示される2価カルボン酸もしくはその無水物を1乃至50モル%、トリメリット酸もしくはその無水物を10乃至50モル%含有することを特徴とする新規ポリエステル樹脂の製造方法にかゝるものである。

本発明において、トリメリット酸またはその無水物の使用量が多くなるに従つて、得られる樹脂のガラス転移点は上昇し、耐摩耗性が向上するが、反面硬くなるという傾向がある。また前記一般式(2)又は(3)で示される化合物もしくはその無水物の使用量が多くなるに従つて、得られる樹脂の耐衝撃性、耐屈曲性、溶剤溶解性は向上するが、反面、ガラス転移点が低下し、樹脂粉末が固化し易いという傾向がある。このため、

トリメリット酸またはその無水物を酸成分(2)中の10〜50モル%、好ましくは20〜50モル%使用し、前記一般式(1)又は(3)で示される化合物もしくはその無水物を酸成分(2)中の1〜50モル%使用することによつて、バランスのとれたポリエステル樹脂を製造することができる。

酸成分(2)の残余の化合物としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸およびそれらの無水物、およびそれらの低級アルキルエステルなどの通常のポリエステル樹脂の製造に使用される化合物が使用できる。

本発明によつて製造されるポリエステル樹脂の用途は、①粉末状として使用する用途と、②有機溶剤に溶解して溶液として使用する用途と、③不飽和モノマーに溶解した溶液として使用する用途とに大別されるが、③の用途に用いる際には上記の化合物としては不飽和ジカルボン酸である、フマル酸、マレイン酸を使用する必要があるが、①、②の用途に用いる際には特に限

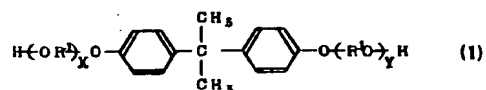
定はない。

本発明により製造されるポリエステル樹脂の軟化点は環球式で測定して80～150℃であることが好ましく、更に好ましくは100～140℃である。

本発明で得られる樹脂は粉末状にしてガラス繊維マットのバインダー、電子写真用トナーのバインダーなどとして使用され、有機溶剤に溶解した溶液の形で光導電性物質の基材とのバインダーなどとして有効に使用される。

上記したように酸成分(II)の一成分として不飽和ジカルボン酸またはその無水物を使用した場合には、上記の用途の外に、不飽和モノマー、例えばスチレン、ビニルトルエン、クロロステレン、ジアリルフタレートなどに溶解し、所謂、熱硬化性ポリエステル樹脂として使用される。

本発明に使用される一般式



げられる。

本発明に於て使用されるジオール成分に場合により更に2官能以上のポリヒドロキシ化合物を約5モル当り以下使用する事もできる。

かかるポリヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのエーテル化ポリヒドロキシル化合物、即ちポリオキシエチレン(10)ソルビトール、ポリオキシプロピレン(5)グリセリン、ポリオキシエチレン(4)ペンタエリスリトール等が挙げられる。

本発明に於ては通常、ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて180℃～250℃の温度で縮重合する事により製造する事ができる。この際反応を促進せしめる為、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一銅、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用する事

(式中R<sup>1</sup>, X, Yは前記のとおり)で表わされるジオールの例としては

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン,

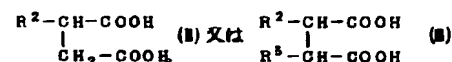
ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン,

ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン,

ポリオキシプロピレン(16)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン,

等が挙げられる。

本発明に使用される一般式



(但し、R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は前記のとおり)で表わされる2価カルボン酸の例としては

n-ドデセニルこはく酸、イソ-ドデセニルこはく酸、n-ドデシルこはく酸、イソ-ドデシルこはく酸、イソ-オクチルこはく酸、n-オクチルこはく酸、n-ブチルこはく酸、等が挙

ができる。又、同様の目的の為、減圧下にて製造する事もできる。

以下に本発明の樹脂の製造例及び樹脂の使用例を示すが、本発明はこれらによつて制限されるものではない。

#### 製造例1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、フマル酸150グラム、n-ドデセニル無水こはく酸55.4グラム、ヘイドロキノン0.1グラムをガラス製1ℓ4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をとりつけ、電熱マントル中で250℃に昇温せしめ、窒素気流中にて攪拌しつつ反応させた。反応により生成する水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.5であつた。

更に無水トリメリット酸65.4グラムを加え約8時間反応させ、酸価が2.0になつた時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体で

環球法による軟化点は120℃であつた。

#### 比較例 1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン700グラム、フマル酸555グラム及びヒドロキノン0.1グラムを製造例1と同様の装置に入れ220℃に昇温し、窒素気流中で攪拌しつつ反応させた。

酸価が20になつた時反応を終了させた。

得られた樹脂は淡黄色の固体で環球法による軟化点は108℃であつた。

#### 比較例 2

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン700グラム、ヒドロキノン0.1グラム及びフマル酸155グラムを製造例1と同様の装置に入れ220℃にて反応せしめ反応水が流出しなくなつた時、酸価を測定すると1.8であつた。

更に無水トリメリット酸を65.4グラム加え約8時間反応させ、酸価が20になつた時反応を終了させた。

ロキシフェニル)プロペン650グラム、フマル酸120グラム、及びイソドデセニル無水とはく酸55.4グラムを製造例1と同様の装置を用い220℃にて反応せしめた。反応水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.5であつた。更に無水トリメリット酸を79グラム加え200℃にて反応せしめた。環球式軟化点が120℃に達した時反応を終了せしめ放冷固化の後、粉砕し42メツシュ(目開き550 $\mu$ m)を通過し、かつ42メツシュ篩を通過し150メツシュ篩(目開き100 $\mu$ m)を通過しないものが80%以上になる粉体を製造した。

#### 比較例 3

ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン617グラム、フマル酸252グラム及びグリセリン9グラムを製造例1と同様の装置を使用し220℃にて反応せしめ軟化点が120℃に達した時反応を終了せしめた。放冷固化後粉砕せしめ42メツシュの篩をすべて通過し、かつ42メツシュ篩を過

得られた樹脂は淡黄色の固体であり環球式軟化点は125℃であつた。

#### 使用例 1

製造例1にて得られた樹脂を65重量パーセントのステレンと配合した。得られた透明なポリエステルモノマー溶液にベンゾイルパーオキシド触媒を添加し、ファイバークラスのマットにこの溶液を被覆した。90℃約1時間でこのファイバークラスマットを硬化せしめると非屈曲性のファイバークラスマットが得られた。一方、比較例1により得られた樹脂を65重量パーセントのステレンと配合すると白濁溶液となり、前述と同様の方法でファイバークラスマットを製造すると屈曲部で白化、割れが発生した。又、比較例2により得られた樹脂を65重量パーセントのステレンと配合すると一部不溶の溶液となりファイバークラスマット製造には不向きであつた。

#### 製造例 2

ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒド

ロキシフェニル)プロペン650グラム、フマル酸120グラム、及びイソドデセニル無水とはく酸55.4グラムを製造例1と同様の装置を用い220℃にて反応せしめた。反応水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.5であつた。更に無水トリメリット酸を79グラム加え200℃にて反応せしめた。環球式軟化点が120℃に達した時反応を終了せしめ放冷固化の後、粉砕し42メツシュ(目開き550 $\mu$ m)を通過し、かつ42メツシュ篩を通過し150メツシュ篩(目開き100 $\mu$ m)を通過しないものが80%以上になる粉体を製造した。

#### 使用例 2

製造例2により製造された樹脂微粉末をバインダーとして以下に記す方法に従つてガラス繊維マットを製造した。

穴のあいた縦55cm、横55cmのスチール製プレートフロアーのついたマット製造試験機に設置し、ガラスチョップドストランドを均一に上部より散布し、先ずスチール製プレートの上に第一層を形成させた。次に10秒間水をスプレーし、続いてフロアーを止めてから粉末バインダーをマット上に均一に散布した。この操作を4回くり返し4層からなるガラス繊維マットを作り、次に200℃のオープン中に10分間入れておいた。粉末状のバインダーはガラス繊維に対し最終的な付着率が5~4重量%になる様に使用した。得られたガラス繊維マットは2枚のスチール製プレートに直ちにさみみ冷却した。冷却後取り出して縦10cm、横25cmの

大きさに切断し、島製作所製オートグラフ、引張り試験機を用い引張り強度を測定した。

更にケーキングは次に説明する方法によりケーキング指数を出し評価した。

製造例2により製造された樹脂微粉末を常温で2日間真空乾燥し、この粉末12グラムを正確に秤量し40ccのビーカーに入れ55℃でかつ40%、70%、100%の相対湿度雰囲気中に2日間放置後200グラムの荷重をかけ1週間放置した。このサンプルの荷重をはずし、できるだけくずさぬ様にビーカーから取り出し50cmの高さから20メッシュの篩の上に落し軽く振とうして篩上に残った固型物の重量を測定した。この重量をWgとするとケーキング指数は下式にて表わされる。

$$\text{ケーキング指数} = W \times 100 / 12$$

全く同様にして比較例5によつて得られた樹脂及び殆んど同様の粒径を有する市販のバインダ樹脂アトラック565E(花王アトラス社製ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキ

ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン195g、テレフタル酸188g、n-ドデシル無水こはく酸26.8g及びエステル化触媒としてオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを製造例1と同様の装置にて230℃にて約5時間反応せしめ酸価を測定すると2.0であつた。

更に200℃にて無水トリメリット酸78.8gを加え、約4時間反応せしめ、更に減圧下にて2時間反応し、環球式軟化点が115℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、酸価53であつた。

#### 製造例5-2

製造例5-1と全く同様にして軟化点120℃の樹脂を製造した。製造例5-1及び5-2で得られた樹脂はジオキサン、メチルエチルケトン等有機溶剤に可溶であつた。

#### 比較例4-1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-

シフェニル)プロパンとフマル酸とから製造された酸価15、環球式軟化点112℃のもの)についてもマツト引張り強度、ケーキング指数を測定した。

結果を表1に示す。

表 1

|                 | マツト引張り強度kg | ケーキング指数       |               |                |
|-----------------|------------|---------------|---------------|----------------|
|                 |            | 55℃<br>40% RH | 55℃<br>70% RH | 55℃<br>100% RH |
| 製造例2により得られた樹脂粉末 | 18.0       | 0             | 0             | 5              |
| 比較例5により得られた樹脂粉末 | 15.5       | 0             | 5.5           | 8.5            |
| アトラック565E       | 15.0       | 0             | 4.5           | 7.5            |

以上の結果から明らかに製造例2により得られた樹脂粉末はより強いマツト引張り強度を有し、かつ固化し難い事がわかる。

#### 製造例5-1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン195g、テレフタル酸204.5g及びオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを製造例1と同様の装置にて230℃にて約5時間反応せしめた後更に200℃にて無水トリメリット酸78.8gを加え約4時間反応後、減圧下にて約2時間反応し環球式軟化点が115℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり酸価は54であつた。

#### 比較例4-2

比較例4-1と軟化点が120℃にて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

#### 比較例4-3

比較例4-1と軟化点が125℃にて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

#### 比較例5-1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ポリ

オキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン195g、テレフタル酸97g及びオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを加え製造例1と同様に装置にて250℃の温度で約5時間反応せしめた後酸価を測定すると1.8であつた。更に200℃にて無水トリメリット酸156gを加え約5時間反応せしめ軟化点が120℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり試みたすべての溶剤に対し一部不溶であり反応装置洗浄が非常に困難であつた。

#### 比較例5-2

比較例5-1と軟化点が125℃で反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。得られた淡黄色の樹脂は試みたすべての溶剤に対し不溶物が多く反応装置の洗浄が非常に困難であつた。

又、比較例5-1、比較例5-2とも反応後期の重合速度が著しく速く反応装置内での固化の危険性が非常に高かつた。

#### 使用例5

製造例5-1にて得られた樹脂95部とカーボンブラック5部をボールミルにて混合後、熱ロールを用いて混練し冷却固化した後ハンマーミルにて粗粉碎後ジェットミルにて微粉碎し、平均粒径約15ミクロンの粉体を得た。

同様の操作により製造例5-2、比較例4-1～5-2で得られた樹脂をカーボンと混練りし同一粒径の微粉末を得た。

上述の如く得られた黒色微粉末各5gを150メッシュ～200メッシュの鉄粉95gと混合し電子写真用現像剤を得た。これらの現像剤を磁気ブラシ法によつて現像し画像の良不良及びオフセット現象発生の有無を比較した。結果を表2に示す。

表 2

|                 | 環状式軟化点(℃) | オフセット現象の有無 | 画 像 |       |
|-----------------|-----------|------------|-----|-------|
|                 |           |            | 良   | 良     |
| 製造例5-1により得られた樹脂 | 115       | なし         | なし  | にじみ発生 |
| " 5-2 "         | 120       | なし         | なし  | にじみ発生 |
| 比較例4-1 "        | 115       | 有り         | 有り  | 良     |
| " 4-2 "         | 120       | 有り         | なし  | 定着不良  |
| " 4-3 "         | 125       | なし         | 有り  | 良     |
| " 5-1 "         | 120       | 有り         | なし  | 定着不良  |
| " 5-2 "         | 125       | なし         | なし  | 定着不良  |

以上の如く製造例5-1及び5-2により得られた樹脂を使用した場合、より低い温度の樹脂でもオフセット現象が発生せず画像も良好であつた。

これに対し、比較例4-1～4-3の樹脂の場合かなり高い軟化点を持つ樹脂でなくてはオフセット現象が発生し、かつ高い軟化点の樹脂を使用した場合定着が不良となる。

又、比較例5-1及び5-2の場合も同様であり、更にこのタイプの樹脂は前述の如く製造が本発明の樹脂に比較して困難である。

出願人代理人 古 谷 肇